

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 1 月 31 日(31.01.2013)



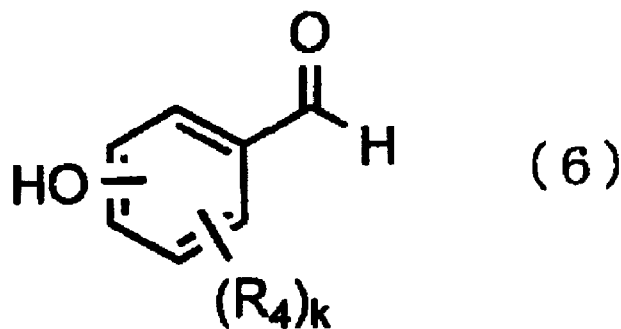
(10) 国際公開番号

WO 2013/015286 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068728
- (22) 国際出願日: 2012 年 7 月 24 日(24.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-163006 2011 年 7 月 26 日(26.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
化 薬 株 式 会 社 (NIPPONKAYAKU KA-
BUSHIKIKAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田
区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川井 宏一
(KAWAI Kouichi). 中西 政隆 (NAKANISHI
Masataka). 井上 一真 (INOUE Kazuma). 江原 清
二 (EBARA Seiji).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所 (Shin-Ei
Patent Firm, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一
丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング
8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN, EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND CURING PRODUCT OF EACH

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよびそれらの硬化物



(57) Abstract: Provided is an epoxy resin having superior solvent dissolving properties and having a curing product having high thermal conductivity. The epoxy resin is obtained by causing the reaction, with the amount of epoxy resin being a stoichiometric surplus, of: a phenol compound obtained by reacting at least one compound represented by formulae (1)-(5) and a compound represented by formula (6) (in the formulae: R₁ represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1-10 carbon atoms, or the like; R₂ represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1-20 carbon atoms; R₃ represents a hydrogen atom, an alkylcarbonyl group having 0-10 carbon atoms, or the like; R₁₂ represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1-20 carbon atoms, or the like; R₁₃ represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1-20 carbon atoms, or the like; and R₄ represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1-10 carbon atoms, or the like); and the epoxy resin obtained by reacting an epihalohydrin with the phenol compound.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/015286 A1



硬化物が高い熱伝導性を有する溶剤溶解性に優れたエポキシ樹脂を提供する。下記式（１）～（５）で表される化合物の一種以上と、下記式（６）（式中、 R_1 は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基等を、 R_2 は、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基等を、 R_3 は、水素原子、炭素数０～１０のアルキルカルボニル基等を、 R_{12} は、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基等を、 R_{13} は、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基等を、 R_4 は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基等をそれぞれ表す。）で表される化合物との反応によって得られるフェノール化合物と、該フェノール化合物に、エビハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂とを該エポキシ樹脂量が当量比で過剰になる条件で反応させることによって得られるエポキシ樹脂。

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよびそれらの硬化物 技術分野

[0001] 本発明は、新規なエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂組成物に関する。また、かかるエポキシ樹脂組成物により形成されるプリプレグ等の硬化物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂組成物は、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などに優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料などの幅広い分野に利用されている。近年、これらの分野に用いられるエポキシ樹脂の硬化物には、高純度化を始め、難燃性、耐熱性、耐湿性、強靱性、低線膨張率、低誘電率特性など諸特性の一層の向上が求められている。

[0003] 特に、エポキシ樹脂組成物の代表的な用途である電気・電子産業分野においては、多機能化、高性能化、コンパクト化を目的とした半導体の高密度実装やプリント配線板の高密度配線化が進んでいるが、高密度実装化や高密度配線化に伴って半導体素子やプリント配線板の内部から発生する熱が増加し、誤作動を引き起こす原因となりうる。そのため、発生した熱をいかにして効率よく外部に放出させるかということが、エネルギー効率や機器設計の上からも重要な課題となっている。これら熱対策としては、メタルコア基板を使用したり、設計の段階で放熱しやすい構造を組んだり、使用する高分子材料（エポキシ樹脂）に高熱伝導フィラーを細密充填したりするなど、様々な工夫がなされている。しかしながら、高熱伝導部位を繋げるバインダー役の高分子材料の熱伝導率が低いため、高分子材料の熱伝導スピードが律速となり、効率的な放熱ができていないのが現状である。

[0004] エポキシ樹脂の高熱伝導化を実現する手段として、メソゲン基を構造中に

導入することが特許文献1に報告されており、同文献にはメソゲン基を有するエポキシ樹脂として、ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂などが記載されている。またビフェニル骨格以外のエポキシ樹脂としてはフェニルベンゾエート型のエポキシ樹脂が記載されているが、該エポキシ樹脂は酸化によるエポキシ化反応によって製造する必要があることから、安全性やコストに難があり実用的とは言えない。ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂を用いた例としては特許文献2～4が挙げられ、中でも特許文献3には高熱伝導率を有する無機充填材を併用する手法が記載されている。しかしながら、これら文献に記載の手法により得られる硬化物の熱伝導性は市場の要望を満足するレベルでは無く、比較的安価に入手可能なエポキシ樹脂を用いた、より高い熱伝導率を有する硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物が求められている。

[0005] また、これまでに報告されているメソゲン基を有する高熱伝導性エポキシ樹脂は融点が非常に高く樹脂状の取出しが困難であり、なおかつ溶剤溶解性が劣るものが多い。このようなエポキシ樹脂は硬化の際に完全に融解する前に硬化が始まってしまうため、均一な硬化物を作製することが困難であり、好ましいとは言えない。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：日本国特開平11-323162号公報
特許文献2：日本国特開2004-2573号公報
特許文献3：日本国特開2006-63315号公報
特許文献4：日本国特開2003-137971号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

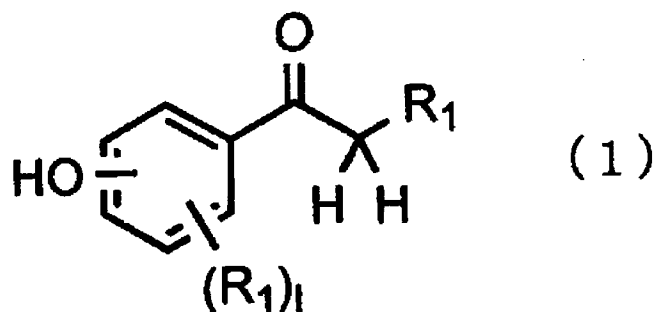
- [0007] 本発明はこのような問題を解決すべく検討の結果なされたものであり、その硬化物が高い熱伝導性を有する溶剤溶解性に優れたエポキシ樹脂を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは前記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明を完成させるに至った。

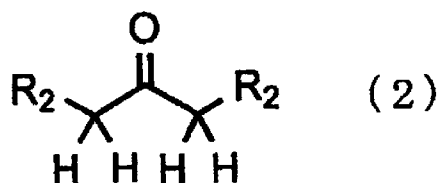
すなわち本発明は(1)下記式(1)～(5)

[0009] [化1]



[0010] (式(1)中、 R_1 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、水酸基、ニトロ基又は炭素数1～10のアルコキシ基のいずれかを表す。 l は R_1 の数を表し、1～4の整数である。)

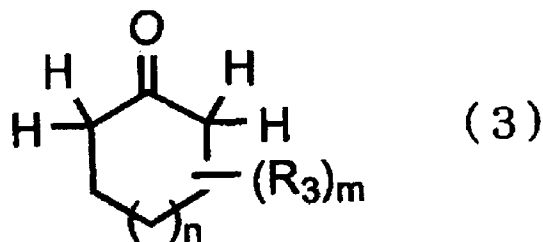
[0011] [化2]



[0012] (式(2)中、 R_2 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～15のアルキルカルボニル基、炭素数2～10のアルキルエステル基、炭素数1～10のアルコキシ基、ホルホルニルカルボニル基、フタルイミド基、ピペロニル基又は水酸基のいずれかを表す。)

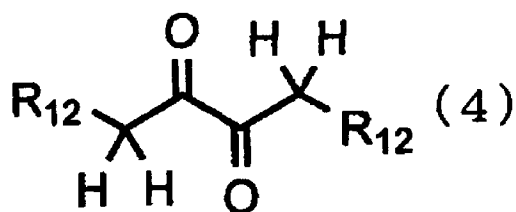
[0013]

[化3]



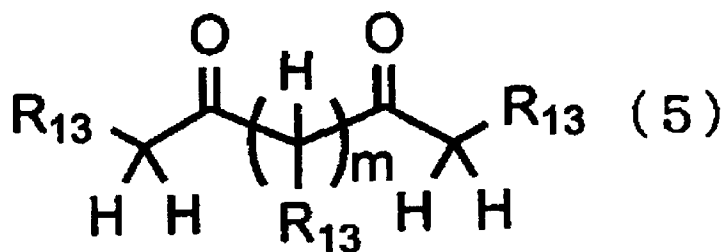
[0014] (式(3)中、 R_3 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数0～10のアルキルカルボニル基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルキルエステル基、炭素数1～10のアルコキシ基又は水酸基のいずれかを表す。 n は炭素数を表し、0、1、2のいずれかの整数を表す。 m は R_3 の数を表し、 $1 \leq m \leq n + 2$ の関係を満たす。)

[0015] [化4]



[0016] (式(4)中、 R_{12} はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基又は水酸基のいずれかを表す。)

[0017] [化5]

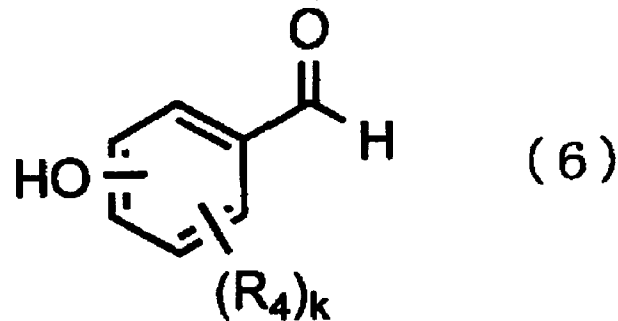


[0018] (式(5)中、 R_{13} はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルキルエステル基又は水酸基のいずれかを表す。また、 m は1～10の整数である。)

で表される化合物の一種以上と、

下記式（６）

[0019] [化6]



[0020] （式（６）中、 R_4 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、水酸基、ニトロ基、ホルミル基、アリル基又は炭素数１～１０のアルコキシ基のいずれかを表す。 k は R_4 の数を表し、１～４の整数である。）で表される化合物との反応によって得られるフェノール化合物と、該フェノール化合物に、エピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂とを該エポキシ樹脂量が当量比で過剰になる条件で反応させることによって得られるエポキシ樹脂、

[0021] （２）前項（１）に記載のエポキシ樹脂及び硬化剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物、

（３）熱伝導率 $20 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上の無機充填材を含有してなる前項（２）に記載のエポキシ樹脂組成物、

（４）半導体封止用途に用いられる前項（３）に記載のエポキシ樹脂組成物、

（５）前項（４）に記載のエポキシ樹脂組成物及びシート状の繊維基材からなるプリプレグ、

（６）前項（４）に記載のエポキシ樹脂組成物、または前項（５）に記載のプリプレグを硬化してなる硬化物、
に関する。

発明の効果

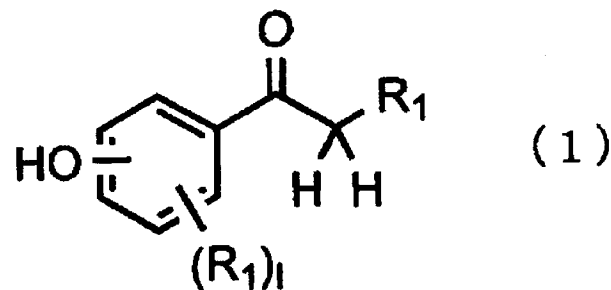
[0022] 本発明のエポキシ樹脂は、その硬化物が熱伝導に優れているため、半導体封止材料、プリプレグを始めとする各種複合材料、接着剤、塗料等に使用する場合に有用である。また、本発明のエポキシ樹脂は、メソゲン基を有するエポキシ樹脂と比較して低い融点を有し、さらに溶剤溶解性にも優れるため、均一な硬化物を与え得る。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明のエポキシ樹脂は、モル比にして過剰量の特定のエポキシ樹脂（A）と下記特定のフェノール化合物（A）との反応によって得られる。

まず、フェノール化合物（A）について説明する。フェノール化合物（A）は下記式（1）～（5）で表される化合物から選ばれる一種以上と下記式（6）で表される化合物との反応によって得られる。

[0024] [化7]



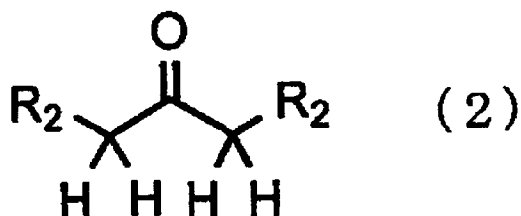
[0025] （式（1）中、 R_1 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、水酸基、ニトロ基、又は炭素数1～10のアルコキシ基のいずれかを表す。 l は R_1 の数を表し、1～4の整数である。）

式（1）において、アルキル基、アリール基、アルコキシ基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

[0026] 式（1）において R_1 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～10の置換基を有しないアルキル基、炭素数6～10の置換基を有しないアリール基、水酸基、ニトロ基、又は炭素数1～10の置換基を有しないアルコキシ基であることが好ましい。

[0027] 式(1)で表される化合物の具体例としては、2-ヒドロキシアセトフェノン、3-ヒドロキシアセトフェノン、4-ヒドロキシアセトフェノン、2', 4'-ジヒドロキシアセトフェノン、2', 5'-ジヒドロキシアセトフェノン、3', 4'-ジヒドロキシアセトフェノン、3', 5'-ジヒドロキシアセトフェノン、2', 3', 4'-トリヒドロキシアセトフェノン、2', 4', 6'-トリヒドロキシアセトフェノン-水和物、4'-ヒドロキシ-3'-メチルアセトフェノン、4'-ヒドロキシ-2'-メチルアセトフェノン、2'-ヒドロキシ-5'-メチルアセトフェノン、4'-ヒドロキシ-3'-メトキシアセトフェノン、2'-ヒドロキシ-4'-メトキシアセトフェノン、4'-ヒドロキシ-3'-ニトロアセトフェノン、4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメトキシアセトフェノン、4', 6'-ジメトキシ-2'-ヒドロキシアセトフェノン、2'-ヒドロキシ-3', 4'-ジメトキシアセトフェノン、2'-ヒドロキシ-4', 5'-ジメトキシアセトフェノン、5-アセチルサリチル酸メチル、2', 3'-ジヒドロキシ-4'-メトキシアセトフェノン水和物、が挙げられる。これらのうち、得られるフェノール化合物をエポキシ化した際の溶剤溶解性が高く、かつエポキシ樹脂組成物の硬化物が高い熱伝導性を示すことから、4'-ヒドロキシ-3'-メトキシアセトフェノン、4'-ヒドロキシアセトフェノンが好ましい。

[0028] [化8]



[0029] (式(2)中、R₂はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~15のアルキルカルボニル基、炭素数2~10のアルキルエステル基、炭素数1~10のアル

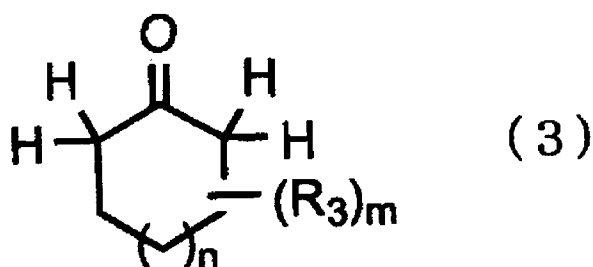
コキシ基、モルホリニルカルボニル基、フタルイミド基、ピペロニル基又は水酸基のいずれかを表す。)

[0030] 式(2)においてアリール基、アルキルカルボニル基、アルキルエステル基、アルコキシ基は置換基を有してもよく、該置換基としては、カルボニル基、エステル基、アルケニル基、フェニル基、アルコキシ基、エーテル基、フタルイミド基およびピペロニル基からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0031] 式(2)で表される化合物の具体例としては、アセトン、1, 3-ジフェニル-2-プロパノン、2-ブタノン、1-フェニル-1, 3-ブタンジオン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、アセチルアセトン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、イソアミルメチルケトン、エチルイソブチルケトン、4-メチル-2-ヘキサノン、2, 5-ヘキサンジオン、1, 6-ジフェニル-1, 6-ヘキサンジオン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-4-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、6-メチル-2-ヘプタノン、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、5-メチル-2-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、4-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン、5-デカノン、2-ウンデカノン、3-ウンデカノン、4-ウンデカノン、5-ウンデカノン、6-ウンデカノン、2-メチル-4-ウンデカノン、2-ドデカノン、3-ドデカノン、4-ドデカノン、5-ドデカノン、6-ドデカノン、2-テトラデカノン、3-テトラデカノン、8-ペンタデカノン、10-ノナデカノン、7-トリデカノン、2-ペンタデカノン、3-ヘキサデカノン、9-ヘプタデカノン、11-ヘンエイコサノン、12-トリコサノン、14-ヘプタコサノン、16-ヘントリアコンタノン、18-ペンタトリアコンタノン、4-エトキシ-2-ブタノン、4-(4-メトキシフェニル)-2-ブタノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、4-メトキシフェニルアセトン、メトキシアセトン、フェノキシアセトン、アセト酢酸メチル

、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸イソブチル、アセト酢酸 *sec*-ブチル、アセト酢酸 *tert*-ブチル、アセト酢酸 3-ペンチル、アセト酢酸アミル、アセト酢酸イソアミル、アセト酢酸ヘキシル、アセト酢酸ヘプチル、アセト酢酸 *n*-オクチル、アセト酢酸ベンジル、アセチルこはく酸ジメチル、アセトニルマロン酸ジメチル、アセトニルマロン酸ジエチル、アセト酢酸-2-メトキシエチル、アセト酢酸アリル、4-*sec*-ブトキシ-2-ブタノン、ベンジルブチルケトン、ビスデメトキシクルクミン、1, 1-ジメトキシ-3-ブタノン、1, 3-ジアセトキシアセトン、4-ヒドロキシフェニルアセトン、4-(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン、イソアミルメチルケトン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、5-ヘキセン-2-オン、アセトニルアセトン、3, 4-ジメトキシフェニルアセトン、ピペロニルメチルケトン、ピペロニルアセトン、フタルイミドアセトン、4-イソプロポキシ-2-ブタノン、4-イソブトキシ-2-ブタノン、アセトキシ-2-プロパノン、*N*-アセトアセチルモルホリン、1-アセチル-4-ピペリドン、などが挙げられる。これらのうち、得られるフェノール化合物をエポキシ化した際の溶剤溶解性が高く、かつエポキシ樹脂組成物の硬化物が高い熱伝導性を示すことから、アセトンが好ましい。

[0032] [化9]



[0033] (式(3)中、 R_3 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数0～10のアルキルカルボニル基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルキルエステル基、炭素数1～10のアルコキシ基又は水酸基のいずれかを表す。 n は炭素数を表し、0、1、2のい

ずれかの整数を表す。mは R_3 の数を表し、 $1 \leq m \leq n + 2$ の関係を満たす。
)

[0034] 尚、式(3)中、 R_3 が炭素数0のアルキルカルボニル基である場合とは、一般式(3)の主骨格であるシクロアルカンを構成する炭素原子を含んでなるカルボニル構造を示し、例えば1, 3-シクロペンタンジオン等が挙げられる。

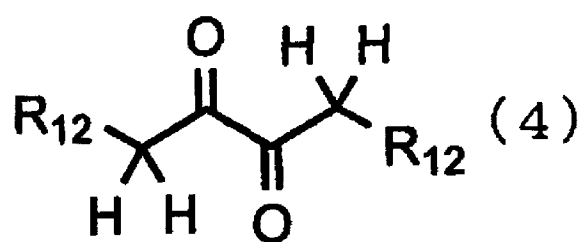
式(3)において上記置換基はエーテル基あるいはカルボニル基であることが好ましい。

式(3)においてアルキルカルボニル基、アルキル基、アリール基、アルキルエステル基、アルコキシ基は置換基を有してもよく、該置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

[0035] 式(3)で表される化合物の具体例としては、シクロペンタノン、3-フェニルシクロペンタノン、2-アセチルシクロペンタノン、1, 3-シクロペンタンジオン、2-メチルー1, 3-シクロペンタンジオン、2-エチルー1, 3-シクロペンタンジオン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、4-エチルシクロヘキサノン、4-tert-ブチルシクロヘキサノン、4-ペンチルシクロヘキサノン、3-フェニルシクロヘキサノン、4-フェニルシクロヘキサノン、3, 3-ジメチルシクロヘキサノン、3, 4-ジメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジメチルシクロヘキサノン、4, 4-ジメチルシクロヘキサノン、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノン、2-アセチルシクロヘキサノン、4-シクロヘキサノンカルボン酸エチル、1, 4-シクロヘキサジオンモノエチレンケタール、ビスシクロヘキサ-4, 4'-ジオンモノエチレンケタール、1, 4-シクロヘキサジオンモノ-2, 2-ジメチルトリメチレンケタール、2-アセチルー5, 5-ジメチルー1, 3-シクロヘキサジオン、1, 2-シクロヘキサジオン、1, 3-シクロヘキサジオン、1, 4-シクロヘキサジオン、2-メチルー1, 3-シクロヘキサジオン、5-メチルー1, 3-シクロヘキサジオン、ジメドン、1, 4-シクロヘキサ-

ジオン-2, 5-ジカルボン酸ジメチル、4, 4'-ビスクロヘキサノン、2, 2-ビス(4-オキソシクロヘキシル)プロパン、シクロヘプタノン、などが挙げられる。これらのうち、得られるフェノール化合物をエポキシ化した際の溶剤溶解性が高く、かつエポキシ樹脂組成物の硬化物が高い熱伝導性を示すことから、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、4-メチルシクロヘキサノンが好ましい。

[0036] [化10]



[0037] (式(4)中、 R_{12} はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は、水酸基のいずれかを表す。)

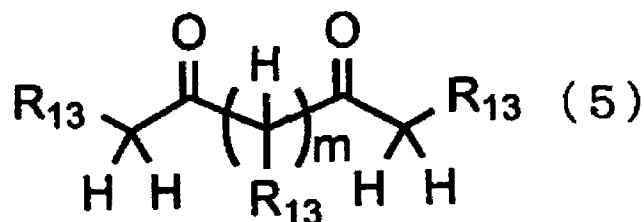
[0038] 式(4)において R_{12} はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～20の無置換のアルキル基、炭素数6～10の無置換のアリール基、炭素数1～10の無置換のアルコキシ基、又は水酸基であることが好ましい。

式(4)においてアルキル基、アリール基、アルコキシ基は置換基を有してもよく、該置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

[0039] 式(4)で表される化合物の具体例としては、ジアセチル、2, 3-ペンタンジオン、3, 4-ヘキサジオン、5-メチル-2, 3-ヘキサジオン、2, 3-ヘプタンジオン、などが挙げられる。これらのうち、得られるフェノール化合物をエポキシ化した際の溶剤溶解性が高く、かつエポキシ樹脂組成物の硬化物が高い熱伝導性を示すことから、ジアセチルが好ましい。

[0040]

[化11]



[0041] (式(5)中、 R_{13} はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルキルエステル基、又は、水酸基のいずれかを表す。また、 m は1～10の整数である。)

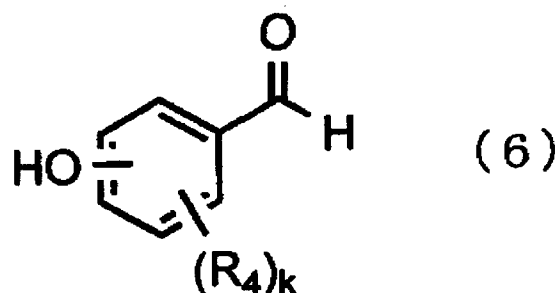
[0042] 式(5)においてアルキル基、アリール基、アルコキシ基は置換基を有してもよく、該置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

式(5)において R_{13} はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～20の置換基を有しないアルキル基、炭素数6～10の置換基を有しないアリール基、炭素数1～10の置換基を有しないアルコキシ基、炭素数1～10の置換基を有しないアルキルエステル基、又は水酸基であることが好ましい。

[0043] 式(5)で表される化合物の具体例としては、ジアセト酢酸エチル、2,5-ヘキサンジオン、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、3-エチル-2,4-ペンタンジオン、3-ブチル-2,4-ペンタンジオン、3-フェニル-2,4-ペンタンジオン、4-アセチル-5-オキソヘキサン酸エチルなどが挙げられる。これらのうち、得られるフェノール化合物をエポキシ化した際の溶剤溶解性が高く、かつエポキシ樹脂組成物の硬化物が高い熱伝導性を示すことから、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、3-エチル-2,4-ペンタンジオンが好ましい。

[0044]

[化12]



[0045] (式(6)中、 R_4 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、水酸基、ニトロ基、ホルミル基、アリル基又は炭素数1～10のアルコキシ基のいずれかを表す。 k は R_4 の数を表し、1～4の整数である。)

式(6)においてアルキル基、アリール基、アルコキシ基は置換基を有してもよく、該置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

[0046] 式(6)で表される化合物の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、2,3-ジヒドロキシベンズアルデヒド、2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、シリングアルデヒド、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド、イソバニリン、4-ヒドロキシ-3-ニトロベンズアルデヒド、5-ヒドロキシ-2-ニトロベンズアルデヒド、3,4-ジヒドロキシ-5-ニトロベンズアルデヒド、バニリン、o-バニリン、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-5-ニトロ-m-アニスアルデヒド、2-ヒドロキシ-5-メチルイソフタルアルデヒド、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアルデヒド、1-ヒドロキシ-2-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-5-メトキシベンズアルデヒド、5-ニトロバニリン、5-アリル-3-メトキシサリチルアルデヒド、3,5-ジ-tert-ブチルサリチルアルデヒド、3-エトキシサリチルアルデヒド、4-ヒドロキシイソフタルアルデヒド、4-ヒドロキシ-3,

5-ジメチルベンズアルデヒド、2, 4, 6-トリヒドロキシベンズアルデヒド、2, 4, 5-トリヒドロキシベンズアルデヒド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンズアルデヒド、3, 4, 5-トリヒドロキシベンズアルデヒド、3-エトキシ-4-ヒドロキシベンズアルデヒド、などが挙げられる。これらは1種のみを使用しても、2種類以上を併用してもよい。これらのうち、得られるフェノール化合物をエポキシ化した際の溶剤溶解性が高く、エポキシ樹脂組成物の硬化物が特に高い熱伝導性を示すことから、バニリンを単独で使用するのが好ましい。

[0047] フェノール化合物 (A) は、酸性条件下もしくは塩基性条件下、式 (1) ~ (5) で表される化合物の一種以上と式 (6) で表される化合物とのアルドール縮合反応によって得られる。

式 (6) で表される化合物は式 (1) で表される化合物 1 モルに対して 1.0 ~ 1.05 モル、式 (2)、式 (3)、式 (4) および式 (5) で表される化合物 1 モルに対して 2.0 ~ 3.15 モルを使用することが好ましい。

[0048] 酸性条件下でアルドール縮合反応を行う場合、用い得る酸性触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸のような無機酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数の種類を併用してもよい。酸性触媒の使用量は、式 (6) で表される化合物 1 モルに対して好ましくは 0.01 ~ 1.0 モル、より好ましくは 0.2 ~ 0.5 モルである。

[0049] 一方、塩基性条件下でアルドール縮合反応を行う場合、用い得る塩基性触媒としては、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等の金属水酸化物、炭酸カリウム及び炭酸ナトリウム等の炭酸アルカリ金属塩、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソブチルアミン、ピリジン及びピペリジン等のアミン誘導体、並びにジメチルアミノエチルアルコール及びジエチルアミノエチルアルコール等のアミノアルコール誘導体が挙げられる。塩基性条件の場合も、先に挙げた塩基性触媒を単独で使用してもよく、複数

の種類を併用してもよい。塩基性触媒の使用量は、式（６）で表される化合物１モルに対して好ましくは０．１～２．５モル、より好ましくは０．２～２．０モルである。

[0050] フェノール化合物（Ａ）を得る反応では、必要に応じて溶剤を使用してもよい。用い得る溶剤としては、例えばケトン類のように式（６）で表される化合物との反応性を有するものでなければ特に制限はないが、原料の式（６）で表される化合物を容易に溶解させる点ではアルコール類を用いるのが好ましい。

[0051] 反応温度は通常１０～９０℃であり、好ましくは３５～７０℃である。反応時間は通常０．５～１０時間であるが、原料化合物の種類によって反応性に差があるため、この限りではない。反応終了後、樹脂として取り出す場合には、反応物を水洗後または水洗無しに、加熱減圧下で反応液から未反応物や溶媒等を除去する。結晶で取り出す場合、大量の水中に反応液を滴下することにより結晶を析出させる。塩基性条件で反応を行った場合は生成したフェノール化合物（Ａ）が水中に溶解することもありうるので、塩酸を加えるなどして中性～酸性条件にして結晶として析出させるのが好ましい。

[0052] 次に、エポキシ樹脂（Ａ）について説明する。

エポキシ樹脂（Ａ）は、上記手法によって得られたフェノール化合物（Ａ）とエピハロヒドリンとを反応させ、エポキシ化することにより得られる。なお、エポキシ化の際には、フェノール化合物（Ａ）を１種類のみ使用しても、２種以上を併用してもよい。また、フェノール化合物（Ａ）に、フェノール化合物（Ａ）以外のフェノール化合物を併用しても良い。

前記において併用できるフェノール化合物（Ａ）以外のフェノール化合物としては、エポキシ樹脂の原料として通常用いられるフェノール化合物であれば特に制限なく用いることができるが、硬化物が高い熱伝導率を有するという本発明の効果が損なわれる恐れがあるので、他のフェノール化合物の併用量は極力少ないことが好ましく、フェノール化合物（Ａ）のみを用いることが特に好ましい。

エポキシ樹脂（A）としては、特に優れた溶剤溶解性を示し、なおかつ高い熱伝導率有する硬化物が得られることから、式（6）で表される化合物と式（3）で表される化合物との反応により得られたフェノール化合物（A）のエポキシ化物が好ましい。以下において、フェノール化合物とした場合、フェノール化合物（A）単独、またはこれと必要に併用する他のフェノール化合物との混合物の両者を指す。

[0053] エポキシ樹脂（A）を得る反応において、エピハロヒドリンとしてはエピクロロヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン、 β -メチルエピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン等が使用できるが、工業的に入手が容易なエピクロロヒドリンが好ましい。エピハロヒドリンの使用量は、フェノール化合物（A）の水酸基 1 モルに対し通常 2 ～ 20 モル、好ましくは 2 ～ 15 モル、特に好ましくは 2 ～ 6 モルである。エポキシ樹脂（A）は、アルカリ金属水酸化物の存在下でフェノール化合物とエピハロヒドリンとを付加させ、次いで生成した 1, 2-ハロヒドリンエーテル基を閉環させてエポキシ化する反応により得られる。この際、エピハロヒドリンを上記のように通常より顕著に少ない量で使用するにより、エポキシ樹脂の分子量を延ばすとともに分子量分布を広げることができる。この結果、得られるエポキシ樹脂は、比較的低い軟化点を有する樹脂状物として系中から取り出せ、優れた溶剤溶解性を示す。

[0054] エポキシ化反応に使用できるアルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、これらは固形物をそのまま使用しても、あるいはその水溶液を使用してもよい。水溶液を使用する場合は、該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に、減圧下または常圧下で連続的に留出させた水及びエピハロヒドリンの混合液から分液により水を除去し、エピハロヒドリンのみを反応系内に連続的に戻す方法でもよい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、フェノール化合物の水酸基 1 モルに対して通常 0.9 ～ 3.0 モル、好ましくは 1.0 ～ 2.5 モル、より好ましくは 1.0 ～ 2.0 モル、特に好ましくは 1.0 ～ 1.3 モルであ

る。

また、本発明者等は、エポキシ化反応において、特にフレーク状の水酸化ナトリウムを用いることで、水溶液とした水酸化ナトリウムを使用するよりも得られるエポキシ樹脂に含まれるハロゲン量を顕著に低減させることが可能となることを知見するに至った。このハロゲンはエピハロヒドリン由来のものであり、エポキシ樹脂中に多く混入するほど硬化物の熱伝導性の低下が引き起こされる。更にこのフレーク状の水酸化ナトリウムは、反応系内に分割添加されることが好ましい。分割添加を行なうことで、反応温度の急激な減少を防ぐことができ、これにより不純物である1, 3-ハロヒドリン体やハロメチレン体の生成を防止することができ、より熱伝導率の高い硬化物の形成が可能となる。

[0055] エポキシ化反応を促進するために、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加することが好ましい。4級アンモニウム塩の使用量としては、フェノール化合物の水酸基1モルに対し通常0.1～15gであり、好ましくは0.2～10gである。

[0056] また、エポキシ化の際に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが反応進行上好ましい。中でも、アルコール類またはジメチルスルホキシドが好ましい。アルコール類を用いた場合にはエポキシ樹脂が高い収率で得ることができる。一方、ジメチルスルホキシドを用いた場合にはエポキシ樹脂中のハロゲン量をより低減させることができる。

[0057] 上記アルコール類を使用する場合、その使用量はエピハロヒドリンの使用量に対し通常2～50質量%、好ましくは4～35質量%である。また非プロトン性極性溶媒を用いる場合はエピハロヒドリンの使用量に対し通常5～100質量%、好ましくは10～80質量%である。

[0058] 反応温度は通常30～90℃であり、好ましくは35～80℃である。反

応時間は通常0.5～10時間であり、好ましくは1～8時間である。

反応終了後、反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下で反応液からエピハロヒドリンや溶媒等を除去する。また得られたエポキシ樹脂中に含まれるハロゲン量をさらに低減させるために、回収したエポキシ樹脂をトルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて反応を行ない、閉環を確実にものにもすることも出来る。この場合、アルカリ金属水酸化物の使用量は、フェノール化合物の水酸基1モルに対して通常0.01～0.3モル、好ましくは0.05～0.2モルである。反応温度は通常50～120℃、反応時間は通常0.5～2時間である。

[0059] 反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に加熱減圧下で溶剤を留去することによりエポキシ樹脂(A)が得られる。また、エポキシ樹脂(A)が結晶として析出する場合は、大量の水に生成した塩を溶解した後に、エポキシ樹脂(A)の結晶を濾取してもよい。

[0060] 次に上記手法によって得られるエポキシ樹脂(A)とフェノール化合物(A)とを反応させて本発明のエポキシ樹脂を得る方法について説明する。

フェノール化合物(A)の使用量はエポキシ樹脂(A)のエポキシ基1モルに対して、フェノール化合物(A)の水酸基量が通常0.1～0.8モル、好ましくは0.1～0.7モル、さらに好ましくは0.2～0.6モルとなるように使用する。フェノール化合物(A)の量が少ないと優れた溶剤溶解性を持たせることができず、逆に多すぎると高分子量化が進み軟化点が高く、熔融粘度も高くなり作業性の悪化に繋がる。

[0061] 本発明のエポキシ樹脂を得る反応において、硬化促進剤を使用することができる。硬化促進剤としてはトリフェニルホスフィンが具体例として挙げられるが、これに限らない。硬化促進剤の使用量はエポキシ樹脂(A)100質量部に対して、通常0.01～0.2質量部、好ましくは0.02～0.15質量部となるように使用する。

[0062] 本発明のエポキシ樹脂を得る反応においては必要に応じて溶剤を使用して

もよい。用い得る溶剤としては特段の制限はないが、エポキシ樹脂（A）、フェノール化合物（A）の両方を溶解させやすい溶剤でいえば、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトンなどのケトン類やシクロヘキサノンやシクロペンタノンなどのアノン類の溶剤を溶剤として用いるのが好ましい。

[0063] 反応温度は通常30～120℃であり、好ましくは35～110℃である。反応時間は通常0.5～15時間であり、好ましくは1～10時間である。反応終了後、反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下で反応液から溶媒等を除去することで本発明のエポキシ樹脂を得る。

[0064] 以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について記載する。本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明のエポキシ樹脂を必須成分として含有する。

[0065] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、本発明のエポキシ樹脂は単独でまたは他のエポキシ樹脂と併用して使用することが出来る。

[0066] 他のエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノール、ビスフェノールAD及びビスフェノールI等）やフェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン及びジヒドロキシナフタレン等）と各種アルデヒド（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド及びシンナムアルデヒド等）との重縮合物、キシレン等の芳香族化合物とホルムアルデヒドの重縮合物とフェノール類との重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物（ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン及びイソプレン等）との重合物、フェノール類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン及びベンゾフェノン等）との重縮合物、フェ

ノール類と芳香族ジメタノール類（ベンゼンジメタノール及びビフェニルジメタノール等）との重縮合物、フェノール類と芳香族ジクロロメチル類（ α 、 α' －ジクロロキシレン及びビスクロロメチルビフェニル等）との重縮合物、フェノール類と芳香族ビスアルコキシメチル類（ビスメトキシメチルベンゼン、ビスメトキシメチルビフェニル及びビスフェノキシメチルビフェニル等）との重縮合物、ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物、並びにアルコール類等をグリシジル化したグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられるが、通常用いられるエポキシ樹脂であればこれらに限定されるものではない。これらは、１種類のみ使用しても、２種以上を併用してもよい。

他のエポキシ樹脂を併用する場合、本発明のエポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分に占める本発明のエポキシ樹脂の割合は３０質量％以上が好ましく、４０質量％以上がより好ましく、７０質量％以上が更に好ましく、特に好ましくは１００質量％（他のエポキシ樹脂を併用しない場合）である。ただし、本発明のエポキシ樹脂をエポキシ樹脂組成物の改質剤として使用する場合は、全エポキシ樹脂中で１～３０質量％となる割合で添加する。本発明のエポキシ樹脂組成物としては、エポキシ樹脂として本発明のエポキシ樹脂を１００質量％使用するのが最も好ましい。

[0067] 本発明のエポキシ樹脂組成物は硬化剤を含有する。硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物及びフェノール系化合物等が挙げられる。これら硬化剤の具体例を下記（a）～（e）に示す。

（a）アミン系化合物 ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン及びナフタレンジアミン等

（b）酸無水物系化合物 無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸及び

メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等

(c) アミド系化合物 ジシアンジアミド、若しくはリノレン酸の2量体とエチレンジアミンより合成されるポリアミド樹脂等、

[0068] (d) フェノール系化合物多価フェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチルー（1, 1'-ビフェニル）-4, 4'-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリスー（4-ヒドロキシフェニル）メタン及び1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン等）；フェノール類（例えば、フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン及びジヒドロキシナフタレン等）と、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド及びフルフラール等）、ケトン類（p-ヒドロキシアセトフェノン及びo-ヒドロキシアセトフェノン等）、若しくはジエン類（ジシクロペンタジエン及びトリシクロペンタジエン等）との縮合により得られるフェノール樹脂；前記フェノール類と、置換ビフェニル類（4, 4'-ビス（クロルメチル）-1, 1'-ビフェニル及び4, 4'-ビス（メトキシメチル）-1, 1'-ビフェニル等）、若しくは置換フェニル類（1, 4-ビス（クロロメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（メトキシメチル）ベンゼン及び1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）ベンゼン等）等との重縮合により得られるフェノール樹脂；前記フェノール類及び／又は前記フェノール樹脂の変性物；テトラブロモビスフェノールA及び臭素化フェノール樹脂等のハロゲン化フェノール類

(e) その他イミダゾール類、 BF_3 -アミン錯体、グアニジン誘導体

[0069] これら他の硬化剤の中ではジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン及びナフタレンジアミンなどのアミン系化合物、並びにカテコールとアルデヒド類、ケトン類、ジエン類、置換ビフェニル類又は置換フェニ

ル類との縮合物などの活性水素基が隣接している構造を有する硬化剤がエポキシ樹脂の配列に寄与するため好ましい。

硬化剤は単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。全硬化剤の使用量は、全エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して 0.5 ～ 2.0 当量が好ましく、0.6 ～ 1.5 当量が特に好ましい。

[0070] 本発明のエポキシ樹脂組成物は必要に応じて熱伝導に優れた無機充填材を含有させることで、その硬化物にさらに優れた高熱伝導性を付与することができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物が含有する無機充填材は、エポキシ樹脂組成物の硬化物に、より高い熱伝導率を付与する目的で加えられるもので、無機充填材自体の熱伝導率が低すぎる場合には、エポキシ樹脂と硬化剤の組み合わせにより得られた高熱伝導率が損なわれる恐れがある。従って、本発明のエポキシ樹脂組成物が含有する無機充填材としては、熱伝導率が高いものほど好ましく、通常 $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、好ましくは $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、より好ましくは $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を有するものであれば何ら制限はない。

尚、ここでいう熱伝導率とは、ASTM E1530 に準拠した方法で測定した値である。このような特性を有する無機充填材の具体例としては、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化チタン、酸化亜鉛、炭化タングステン、アルミナ、酸化マグネシウム等の無機粉末充填材、合成繊維、セラミックス繊維等の繊維質充填材、着色剤等が挙げられる。これら無機充填材の形状は、粉末（塊状、球状）、単繊維、長繊維等いずれであってもよいが、特に、平板状のものであれば、無機充填材自身の積層効果によって硬化物の熱伝導性がより高くなり、硬化物の放熱性が更に向上するので好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物における無機充填材の使用量は、エポキシ樹脂組成物中の樹脂成分 100 質量部に対して通常 2 ～ 1000 質量部であるが、熱伝導率を出来るだけ高める為には、本発明のエポキシ樹脂組成物の具

体的な用途における取り扱い等に支障を来たさない範囲で、可能な限り無機充填材の使用量を増やすことが好ましい。これら無機充填材は1種のみを使用しても、2種類以上を併用してもよい。

[0071] また、充填材全体としての熱伝導率を $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上に維持できる範囲であれば、熱伝導率が $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の無機充填材に熱伝導率が $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満の充填材を併用しても構わないが、出来るだけ熱伝導率の高い硬化物を得るという本発明の目的からして、熱伝導率が $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満の充填材の使用は最小限に留めるべきである。併用し得る充填材の種類や形状に特に制限はない。

[0072] 本発明のエポキシ樹脂組成物を半導体封止用途に用いる場合、硬化物の耐熱性、耐湿性、力学的性質などの点から、エポキシ樹脂組成物中において75～93質量%を占める割合で熱伝導率が $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の無機充填材を使用するのが好ましい。この場合、残部はエポキシ樹脂成分、硬化剤成分及びその他必要に応じて添加される添加剤であり、添加剤としては併用できる他の無機充填材や後述する硬化促進剤等である。

[0073] 本発明のエポキシ樹脂組成物には硬化促進剤を含有させることもできる。使用できる硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール及び2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエチレンジアミン、トリエタノールアミン及び1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン及びトリブチルホスフィン等の有機ホスフィン類、オクチル酸スズなどの金属化合物、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート及びテトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート及びN-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩などが挙げられる。硬化促進剤は、エポキシ樹脂100質量部に対して0.01～15質量

部が必要に応じ用いられる。

[0074] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じてシランカップリング剤、離型剤及び顔料等種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂並びに各種熱可塑性樹脂等を添加することができる。熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂の具体例としては、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、シアナート樹脂、イソシアナート化合物、ベンゾオキサジン化合物、ビニルベンジルエーテル化合物、ポリブタジエンおよびこの変性物、アクリロニトリル共重合体の変性物、インデン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリエチレン、ジシクロペンタジエン樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂、または熱可塑性樹脂は本発明のエポキシ樹脂組成物中において60質量%以下を占める量が用いられる。

[0075] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記各成分を均一に混合することにより得られ、その好ましい用途としては半導体封止材やプリント配線板等が挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は従来知られていると同様の方法で容易にその硬化物とすることが出来る。例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物の必須成分であるエポキシ樹脂、硬化剤及び熱伝導率が $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の無機充填材、並びに必要により硬化促進剤、配合剤、各種熱硬化性樹脂や各種熱可塑性樹脂等を、必要に応じて押出機、ニーダ又はロール等を用いて均一になるまで十分に混合して得られた本発明のエポキシ樹脂組成物を、溶融注型法あるいはトランスファー成型法やインジェクション成型法、圧縮成型法などによって成型し、更にその融点以上で2～10時間加熱することにより本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物を得ることが出来る。前述の方法でリードフレーム等に搭載された半導体素子を封止することにより、本発明のエポキシ樹脂組成物を半導体封止用途に用いることができる。

[0076] また、本発明のエポキシ樹脂組成物は溶剤を含むワニスとすることもできる。該ワニスは、例えば、エポキシ樹脂、硬化剤のうち、少なくとも一方に

本発明のエポキシ樹脂、もしくは本発明のフェノール樹脂の少なくとも一方を含み、必要に応じて熱伝導率が $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の無機充填材などのその他の成分を含む混合物を、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 N 、 N' －ジメチルホルムアミド、 N 、 N' －ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 N －メチルピロリドン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類、 γ －ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ及びソルベントナフサ等の石油系溶剤等の有機溶剤と混合することにより得ることが出来る。溶剤の量はワニス全体に対し通常 $10\sim95$ 質量%、好ましくは $15\sim85$ 質量%である。

上記のようにして得られるワニスをガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維及び紙などの繊維基材に含浸させた後に加熱によって溶剤を除去すると共に、本発明のエポキシ樹脂組成物を半硬化状態とすることにより、本発明のプリプレグを得ることが出来る。尚、ここで言う「半硬化状態」とは、反応性の官能基であるエポキシ基が一部未反応で残っている状態を意味する。該プリプレグを熱プレス成型して硬化物を得ることが出来る。

実施例

[0077] 以下、本発明を実施例で更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。合成例、実施例、比較例において部は質量部を意味する。

なお、エポキシ当量、融点、軟化点、全塩素量、熱伝導率は以下の条件で測定した。

・エポキシ当量

J I S K - 7 2 3 6 に記載された方法で測定し、単位は g / eq である。

・融点

S e i k o I n s t r u m e n t s I n c . 製 EXSTAR6000

測定試料 2 mg ~ 5 mg 昇温速度 10 °C / min .

・軟化点

J I S K - 7 2 3 4 に準拠した方法で測定し、単位は °C である。

・熱伝導率

A S T M E 1 5 3 0 に準拠した方法で測定し、単位は $W / m \cdot K$ である。

[0078] 合成例 1

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、4'-ヒドロキシアセトフェノン 136 部、バニリン 152 部およびエタノール 200 部を仕込み、溶解した。これに 97 質量%硫酸 20 部を添加後 60 °C まで昇温し、この温度で 10 時間反応後、反応液を水 1200 部に注入し、晶析させた。結晶を濾別後、水 600 部で 2 回水洗し、その後真空乾燥し、黄色結晶のフェノール化合物 1 を 256 部得た。得られた結晶の DSC 測定による吸熱ピーク温度は 233 °C であった。

[0079] 合成例 2

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、4'-ヒドロキシ-3'-メトキシアセトフェノン 166 部、4-ヒドロキシベンズアルデヒド 122 部およびエタノール 200 部を仕込み、溶解した。これに 97 %硫酸 20 部を添加後 50 °C まで昇温し、この温度で 10 時間反応後、反応液を水 1200 部に注入し、晶析させた。結晶を濾別後、水 600 部で 2 回水洗し

、その後真空乾燥し、茶褐色結晶のフェノール化合物 2 を 285 部得た。得られた結晶の DSC 測定による吸熱ピーク温度は 193℃であった。

[0080] 合成例 3

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、4-メチルシクロヘキサノン 56 部、バニリン 152 部およびエタノール 150 部を仕込み、溶解した。97 質量%硫酸 10 部を添加後 50℃まで昇温し、この温度で 10 時間反応後、トリポリリン酸ナトリウム 25 部を加え、30 分間攪拌した。その後メチルイソブチルケトン を 500 部添加後、水 200 部で 2 回水洗し、その後エバポレーターにて溶剤を留去し、半固形のフェノール化合物 3 を 304 部得た。

合成例 4

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、アセトン 29 部、バニリン 152 部およびエタノール 300 部を仕込み、溶解した。これに 50%水酸化ナトリウム水溶液 80 部を添加後 45℃まで昇温し、この温度で 120 時間反応後、反応液を 1.5 N 塩酸 800 mL に注入し、晶析させた。結晶を濾別後、水 600 部で 2 回水洗し、その後真空乾燥し、黄色結晶のフェノール化合物 4 を 165 部得た。得られた結晶の融点は DSC 測定により 201℃であった。

[0081] 合成例 5

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに窒素パージを施しながら、合成例 1 で得られたフェノール化合物 1 を 135 部、エピクロルヒドリン 370 部、ジメチルスルホキシド（以下、DMSO）93 部を加え、攪拌下、70℃にまで昇温し、溶解し、フレーク状の水酸化ナトリウム 41 部を 90 分間かけて分割添加した後、70℃のまま 2.5 時間反応を行なった。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いて 135℃で減圧下、過剰のエピクロルヒドリン等の溶剤を留去した。残留物をメチルイソブチルケトン（以下、MIBK）440 部に溶解した後に水洗し塩を取り除いた。水洗後、MIBK 溶液を 70℃に昇温し、攪拌下で 30%水酸化ナトリウム水溶液

11部を添加し、1時間反応を行なった後、洗浄水が中性になるまで水洗を行ない、得られた溶液を、ロータリーエバポレーターを用いて180℃で減圧下にMIBK等を留去することでエポキシ樹脂1を200部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は240g/eq.、軟化点は56℃であった。

[0082] 合成例6

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに窒素パージを施しながら、合成例2で得られたフェノール化合物2を135部、エピクロルヒドリン370部、ジメチルスルホキシド（以下、DMSO）93部を加え、攪拌下、70℃にまで昇温し、溶解し、フレーク状の水酸化ナトリウム41部を90分間かけて分割添加した後、70℃のまま2.5時間反応を行なった。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いて135℃で減圧下、過剰のエピクロルヒドリン等の溶剤を留去した。残留物をMIBK440部に溶解した後に水洗し塩を取り除いた。水洗後、MIBK溶液を70℃に昇温し、攪拌下で30%水酸化ナトリウム水溶液11部を添加し、1時間反応を行なった後、洗浄水が中性になるまで水洗を行ない、得られた溶液を、ロータリーエバポレーターを用いて180℃で減圧下にMIBK等を留去することでエポキシ樹脂2を201部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は243g/eq.、軟化点は60℃であった。

[0083] 合成例7

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに窒素パージを施しながら、合成例3で得られたフェノール化合物3を190部、エピクロルヒドリン370部、ジメチルスルホキシド（以下、DMSO）93部を加え、攪拌下、70℃にまで昇温し、溶解し、フレーク状の水酸化ナトリウム41部を90分間かけて分割添加した後、70℃のまま2.5時間反応を行なった。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いて135℃で減圧下、過剰のエピクロルヒドリン等の溶剤を留去した。残留物をMIBK492部に溶解した後に水洗し塩を取り除いた。水洗後、MIBK溶液を70℃に昇温し、

攪拌下で30%水酸化ナトリウム水溶液11部を添加し、1時間反応を行なった後、洗浄水が中性になるまで水洗を行ない、得られた溶液を、ロータリーエバポレーターを用いて180℃で減圧下にMIBK等を留去することでエポキシ樹脂3を224部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は270 g / eq.、軟化点は62℃であった。

[0084] 合成例8

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに窒素パージを施しながら、合成例4で得られたフェノール化合物4を163部、エピクロルヒドリン370部、ジメチルスルホキシド（以下、DMSO）93部を加え、攪拌下、70℃にまで昇温し、溶解し、フレーク状の水酸化ナトリウム41部を90分間かけて分割添加した後、70℃のまま2.5時間反応を行なった。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いて135℃で減圧下、過剰のエピクロルヒドリン等の溶剤を留去した。残留物をMIBK438部に溶解した後に水洗し塩を取り除いた。水洗後、MIBK溶液を70℃に昇温し、攪拌下で30%水酸化ナトリウム水溶液11部を添加し、1時間反応を行なった後、洗浄水が中性になるまで水洗を行ない、得られた溶液を、ロータリーエバポレーターを用いて180℃で減圧下にMIBK等を留去することでエポキシ樹脂4を200部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は240 g / eq.、軟化点は52℃であった。

[0085] 実施例1

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに窒素パージを施しながら、合成例5で得られたエポキシ樹脂1200部、合成例1で得られたフェノール化合物168部、MIBK200部を加え、攪拌下、80℃にまで昇温して溶解し、トリフェニルホスフィン0.2部を添加した後100℃まで昇温し、100℃のまま8時間反応を行った。反応後、ロータリーエバポレーターを用いて180℃で減圧下にMIBK等を留去することでエポキシ樹脂5を268部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は540 g / eq.、軟化点は87℃であった。

[0086] 実施例 2

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに窒素パージを施しながら、合成例 6 で得られたエポキシ樹脂 2 2 0 1 部、合成例 2 で得られたフェノール化合物 2 6 8 部、M I B K 2 0 0 部を加え、攪拌下、8 0 °C にまで昇温して溶解し、トリフェニルホスフィン 0 . 2 部を添加した後 1 0 0 °C まで昇温し、1 0 0 °C のまま 6 時間反応を行った。反応後、ロータリーエバポレーターを用いて 1 8 0 °C で減圧下に M I B K 等を留去することでエポキシ樹脂 6 を 2 6 9 部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 5 4 2 g / e q . 、軟化点は 8 9 °C であった。

[0087] 実施例 3

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに窒素パージを施しながら、合成例 7 で得られたエポキシ樹脂 3 2 3 5 部、合成例 3 で得られたフェノール化合物 3 9 3 部、M I B K 2 3 5 部を加え、攪拌下、8 0 °C にまで昇温して溶解し、トリフェニルホスフィン 0 . 2 部を添加した後 1 0 0 °C まで昇温し、1 0 0 °C のまま 6 時間反応を行った。反応後、ロータリーエバポレーターを用いて 1 8 0 °C で減圧下に M I B K 等を留去することでエポキシ樹脂 7 を 3 2 8 部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 6 6 7 g / e q . 、軟化点は 9 7 °C であった。

[0088] 実施例 4

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに窒素パージを施しながら、合成例 8 で得られたエポキシ樹脂 4 2 2 0 部、合成例 4 で得られたフェノール化合物 4 8 2 部、M I B K 2 2 0 部を加え、攪拌下、8 0 °C にまで昇温して溶解し、トリフェニルホスフィン 0 . 2 部を添加した後 1 0 0 °C まで昇温し、1 0 0 °C のまま 6 時間反応を行った。反応後、ロータリーエバポレーターを用いて 1 8 0 °C で減圧下に M I B K 等を留去することでエポキシ樹脂 8 を 3 0 2 部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 6 1 0 g / e q . 、軟化点は 8 8 °C であった。

[0089] 実施例 5

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに窒素パージを施しながら、合成例5で得られたエポキシ樹脂1200部、合成例2で得られたフェノール化合物268部、MIBK200部を加え、攪拌下、80℃にまで昇温して溶解し、トリフェニルホスフィン0.2部を添加した後100℃まで昇温し、100℃のまま8時間反応を行った。反応後、ロータリーエバポレーターを用いて180℃で減圧下にMIBK等を留去することでエポキシ樹脂9を268部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は542 g / eq.、軟化点は82℃であった。

[0090] 実施例6

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに窒素パージを施しながら、合成例5で得られたエポキシ樹脂1200部、合成例3で得られたフェノール化合物392部、MIBK200部を加え、攪拌下、80℃にまで昇温して溶解し、トリフェニルホスフィン0.2部を添加した後100℃まで昇温し、100℃のまま8時間反応を行った。反応後、ロータリーエバポレーターを用いて180℃で減圧下にMIBK等を留去することでエポキシ樹脂10を292部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は600 g / eq.、軟化点は93℃であった。

[0091] 実施例7

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに窒素パージを施しながら、合成例5で得られたエポキシ樹脂1200部、合成例4で得られたフェノール化合物482部、MIBK200部を加え、攪拌下、80℃にまで昇温して溶解し、トリフェニルホスフィン0.2部を添加した後100℃まで昇温し、100℃のまま8時間反応を行った。反応後、ロータリーエバポレーターを用いて180℃で減圧下にMIBK等を留去することでエポキシ樹脂11を282部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は570 g / eq.、軟化点は52℃であった。

[0092] これらの操作によって得られたエポキシ樹脂5～11を含む各種エポキシ樹脂の60℃、100℃におけるMIBKに対する樹脂濃度30%での溶解

性を表 1 に示した。

[0093] [表1]

表 1

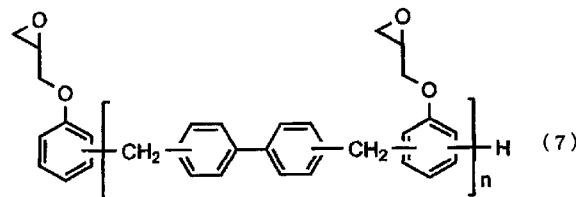
エポキシ樹脂 5	○
エポキシ樹脂 6	○
エポキシ樹脂 7	○
エポキシ樹脂 8	○
エポキシ樹脂 9	○
エポキシ樹脂 1 0	○
エポキシ樹脂 1 1	○
エポキシ樹脂 1 2	○
エポキシ樹脂 1 3	×

○：6 0℃で溶解

×：1 0 0℃で完全に溶解せず（溶け残りあり）

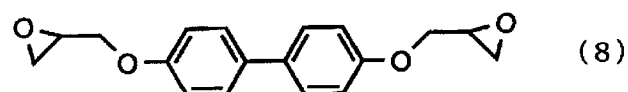
[0094] エポキシ樹脂 1 2：下記式（7）で表されるエポキシ樹脂（商品名：NC-3 0 0 0 日本化薬製 エポキシ当量 2 7 6 g / e q . ）

[0095] [化13]



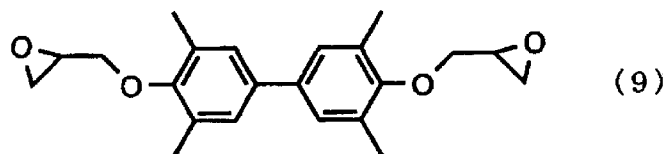
[0096] エポキシ樹脂 1 3：下記式（8）及び（9）で表されるエポキシ樹脂を等モル含有するビフェニル型エポキシ樹脂（商品名：YL-6 1 2 1 H ジャパンエポキシレジン製 エポキシ当量 1 7 5 g / e q . ）

[0097] [化14]



[0098]

[化15]



[0099] 実施例 8 ～ 14 および比較例 1、2

各種成分を表 2 の割合（部）で配合し、ミキシングロールで混練、タブレット化後、トランスファー成形で樹脂成形体を調製し、160℃で2時間、更に180℃で8時間加熱を行い、本発明のエポキシ樹脂組成物及び比較用樹脂組成物の硬化物を得た。これら硬化物の熱伝導率を測定した結果を表 2 に示した。

[0100]

[表2]

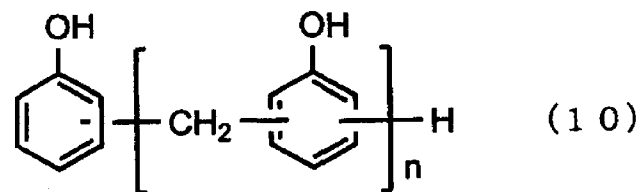
表2

配合物の組成	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2
エポキシ樹脂5	100								
エポキシ樹脂6		100							
エポキシ樹脂7			100						
エポキシ樹脂8				100					
エポキシ樹脂9					100				
エポキシ樹脂10						100			
エポキシ樹脂11							100	100	
エポキシ樹脂12									
エポキシ樹脂13									100
硬化剤1	19	19	16	17	19	18	18	38	60
硬化促進剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬化物の物性									
熱伝導率(W/m・k)	0.30	0.30	0.32	0.29	0.29	0.31	0.28	0.25	0.26

[0101] 硬化剤1：下記式（10）で表されるフェノールノボラック（商品名：H-1、明和化成製 水酸基当量105g/eq.）

[0102]

[化16]



[0103] 硬化促進剤：トリフェニルホスフィン（北興化学工業製）

[0104] 実施例 15～21 および比較例 3, 4

各種成分を表 3 の割合（部）で配合し、ミキシングロールで混練、タブレット化後、トランスファー成形で樹脂成形体を調製し、160℃で2時間、更に180℃で8時間加熱を行い、本発明のエポキシ樹脂組成物及び比較用樹脂組成物の硬化物を得た。これら硬化物の熱伝導率を測定した結果を表 3 に示した。

[0105]

[表3]

表 3

配合物の組成	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例3	比較例4
エポキシ樹脂5	100								
エポキシ樹脂6		100							
エポキシ樹脂7			100						
エポキシ樹脂8				100					
エポキシ樹脂9					100				
エポキシ樹脂10						100			
エポキシ樹脂11							100		
エポキシ樹脂12								100	
エポキシ樹脂13									100
硬化剤1	19	19	16	17	19	18	18	38	60
硬化促進剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
無機充填材1	272	272	266	268	272	270	270	316	366
無機充填材2	155	155	151	153	155	154	154	180	208
硬化物の物性									
熱伝導率(W/m・K)	3.9	3.9	4.5	3.9	3.8	3.9	3.8	3.3	3.5

[0106] 無機充填材1：球状アルミナ（商品名：DAW-100 電気化学工業製、熱伝導率3.8W/m・K）

無機充填材2：窒化ホウ素（商品名：SGP 電気化学工業製、熱伝導率6.0W/m・K）

[0107] 実施例2.2

ジメチルホルムアミド 1000 部に実施例 1 で得られたエポキシ樹脂 5 を 100 部、70℃で溶解させた後、室温に戻した。ジメチルホルムアミド 48 部に硬化剤である 1, 5-ナフタレンジアミン（東京化成製、アミン当量 40 g/eq.）7 部を 70℃で溶解させた後、室温に戻した。上記のエポキシ樹脂溶液と硬化剤溶液を、攪拌羽タイプのホモミキサで混合・攪拌して均一なワニスにし、さらに無機充填材（商品名：SGP 電気化学工業製、熱伝導率 60 W/m・K）204 部（樹脂固形分 100 体積部に対し 50 体積部）、およびジメチルホルムアミド 100 部を加えて混合・攪拌し、本発明のエポキシ樹脂組成物を調製した。

このエポキシ樹脂組成物のワニスを、厚さ 0.2 mm のガラス繊維織布（商品名：7628/AS890AW 旭シェーベル製）に含浸させ、加熱乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚とその両側に配した銅箔を重ね合わせた後、温度 175℃、圧力 4 MPa の条件で 90 分間加熱加圧成型して一体化し、厚さ 0.8 mm の積層板を得た。この積層板の熱伝導率を測定したところ、4.3 W/m・K であった。

[0108] 実施例 23

実施例 22 におけるエポキシ樹脂 5 をエポキシ樹脂 7 100 部に、1, 5-ナフタレンジアミンの量を 6 部に、無機充填材の量を 201 部にそれぞれ変更したこと以外は実施例 22 と同様の操作手順により積層板を得た。この積層板の熱伝導率を測定したところ、4.5 W/m・K であった。

[0109] 比較例 5

実施例 22 におけるエポキシ樹脂 5 をエポキシ樹脂 13（YL-6121H）100 部に、1, 5-ナフタレンジアミンの量を 23 部に、無機充填材の量を 234 部にそれぞれ変更したこと以外は実施例 22 と同様の操作手順により積層板を得た。この積層板の熱伝導率を測定したところ、3.6 W/m・K であった。

[0110] 以上の結果より、本発明のエポキシ樹脂は、溶剤溶解性に優れ、なおかつ本発明のエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物の硬化物は、優れた熱

伝導性を有することが確認できた。したがって本発明のエポキシ樹脂は、電気・電子部品用絶縁材料及び積層板（プリント配線板など）等に使用する場合に極めて有用である。

[0111] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2011年7月26日付で出願された日本特許出願（特願2011-163006）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

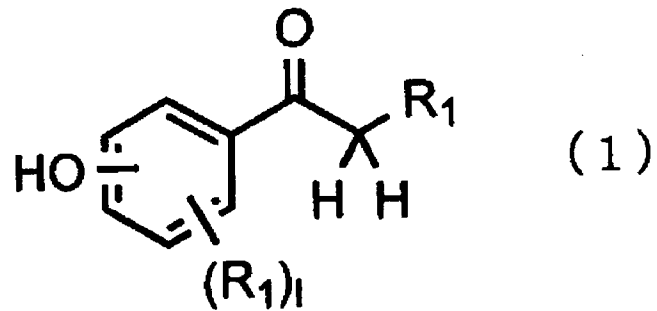
産業上の利用可能性

[0112] 本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、従来のエポキシ樹脂の硬化物と比較して優れた熱伝導性を有するとともに、溶剤溶解性にも優れる。従って、封止材、プリプレグ等として電気・電子材料、成型材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジスト、光学材料などの広範囲の用途に極めて有用である。

請求の範囲

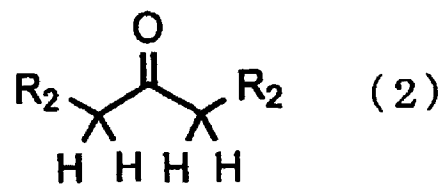
[請求項1] 下記式 (1) ~ (5)

[化1]



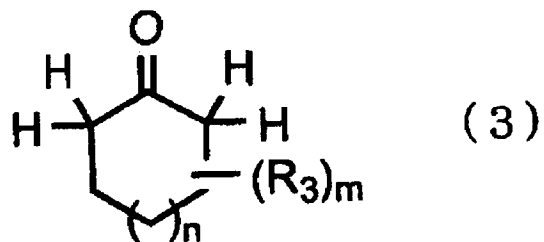
(式 (1) 中、 R_1 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、水酸基、ニトロ基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基のいずれかを表す。 l は R_1 の数を表し、1 ~ 4 の整数である。)

[化2]



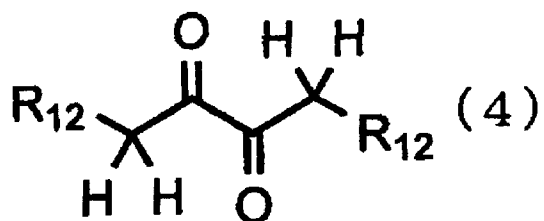
(式 (2) 中、 R_2 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 1 ~ 15 のアルキルカルボニル基、炭素数 2 ~ 10 のアルキルエステル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、モルホリニルカルボニル基、フタルイミド基、ピペロニル基又は水酸基のいずれかを表す。)

[化3]



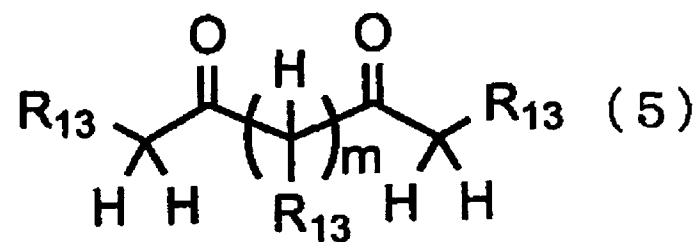
(式(3)中、 R_3 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数0～10のアルキルカルボニル基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルキルエステル基、炭素数1～10のアルコキシ基又は水酸基のいずれかを表す。 n は炭素数を表し、0、1、2のいずれかの整数を表す。 m は R_3 の数を表し、 $1 \leq m \leq n + 2$ の関係を満たす。)

[化4]



(式(4)中、 R_{12} はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基又は水酸基のいずれかを表す。)

[化5]



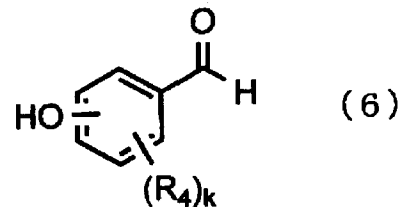
(式(5)中、 R_{13} はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルキルエステル基又は水酸

基のいずれかを表す。また、 m は1～10の整数である。)

で表される化合物の一種以上と、

下記式(6)

[化6]



(式(6)中、 R_4 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、水酸基、ニトロ基、ホルミル基、アリル基又は炭素数1～10のアルコキシ基のいずれかを表す。 k は R_4 の数を表し、1～4の整数である。)で表される化合物との反応によって得られるフェノール化合物と、該フェノール化合物に、エピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂とを該エポキシ樹脂量が当量比で過剰になる条件で反応させることによって得られるエポキシ樹脂。

[請求項2] 請求項1に記載のエポキシ樹脂及び硬化剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

[請求項3] 熱伝導率20W/m・K以上の無機充填材を含有してなる請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項4] 半導体封止用途に用いられる請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物及びシート状の繊維基材からなるプリプレグ。

[請求項6] 請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物、または請求項5に記載のプリプレグを硬化してなる硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/20 (2006.01) i, C08J5/24 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/00-59/72, C08J5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 3937685 A (Hoechst AG), 10 February 1976 (10.02.1976), claims; column 4, line 37 to column 6, line 59; examples; column 11, line 39 to column 12, line 30 & DE 2256947 A1	1-2 3-6
Y	JP 9-100339 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 April 1997 (15.04.1997), claims; paragraphs [0009] to [0013], [0020]; referential examples 1 to 6 & US 5646204 A & EP 700947 A2	3-4, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 October, 2012 (15.10.12)

Date of mailing of the international search report
23 October, 2012 (23.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068728

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-137425 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 13 May 2004 (13.05.2004), claims; paragraphs [0038] to [0039] (Family: none)	3,5-6
Y	JP 2003-55434 A (Tohto Kasei Co., Ltd.), 26 February 2003 (26.02.2003), claims (Family: none)	3,5-6
Y	JP 2002-220435 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), claims (Family: none)	3,5-6
Y	JP 2002-128867 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 09 May 2002 (09.05.2002), claims; paragraph [0036] & KR 10-2002-0031031 A	3,5-6
A	WO 2010/140674 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims; paragraphs [0055] to [0056] & KR 10-2012-0030049 A	1-6
P,A	WO 2011/093474 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), claims; paragraphs [0064] to [0065] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/20(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/00-59/72, C08J5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	US 3937685 A (Hoechst Aktiengesellschaft) 1976.02.10, 特許請求の範囲, 第4欄第37行-第6欄第59行, 実施例, 第11欄第39行-第12欄第30行 & DE 2256947 A1	1-2 3-6
Y	JP 9-100339 A (住友化学工業株式会社) 1997.04.15, 特許請求の範囲, 【0009】 - 【0013】, 【0020】, 参考例 1-6 & US 5646204 A & EP 700947 A2	3-4, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 3 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 のぞみ

4 J

4 5 1 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-137425 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004. 05. 13, 特許請求の範囲, 【0038】 - 【0039】 (ファミリーなし)	3, 5-6
Y	JP 2003-55434 A (東都化成株式会社) 2003. 02. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 5-6
Y	JP 2002-220435 A (松下電工株式会社) 2002. 08. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 5-6
Y	JP 2002-128867 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2002. 05. 09, 特許請求の範囲, 【0036】 & KR 10-2002-0031031 A	3, 5-6
A	WO 2010/140674 A1 (日本化薬株式会社) 2010. 12. 09, 請求の範囲, [0055]-[0056] & KR 10-2012-0030049 A	1-6
P, A	WO 2011/093474 A1 (日本化薬株式会社) 2011. 08. 04, 請求の範囲, [0064]-[0065] (ファミリーなし)	1-6